

学校编码: 10384

学号: 20520061152012

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

**TERS 研究硅表面物种与金属纳米结构的电  
磁场耦合效应**

**TERS Investigation of Surface Species on Silicon and the  
Electromagnetic Coupling Effect among Metal Nanostructures**

庄目德

指导教师姓名: 任 斌 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2009 年 8 月

论文答辩时间: 2009 年 8 月

学位授予日期: 2009 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2009 年 8 月

# **TERS Investigation of Surface Species on Silicon and the Electromagnetic Coupling Effect among Metal Nanostructures**

A Dissertation Submitted for the Degree of Master of Science

by

**Mu-De Zhuang**

Supervised by

**Prof. Bin Ren**

Department of Chemistry, Xiamen University

Aug, 2009

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的科研成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的科研成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的科研成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ）1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于        年        月        日解密，解密后适用上述授权。

（        ）2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年    月    日

厦门大学博硕士论文摘要库

# 目录

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| 摘要.....                   | I   |
| Abstract.....             | III |
| <br>                      |     |
| <b>第一章 绪论</b> .....       | 1   |
| 1.1 拉曼光谱 .....            | 1   |
| 1.2 表面增强拉曼光谱 .....        | 2   |
| 1.3 近场拉曼光谱 .....          | 5   |
| 1.4 针尖增强拉曼光谱 .....        | 7   |
| 1.4.1 TERS 基本原理 .....     | 8   |
| !异常的公式结尾                  |     |
| 1.4.3 TERS 针尖的制备 .....    | 11  |
| 1.4.4 TERS 应用 .....       | 13  |
| 1.4.5 TERS 的理论研究 .....    | 20  |
| 本论文的研究目的与设想 .....         | 35  |
| 参考文献 .....                | 36  |
| <br>                      |     |
| <b>第二章 实验部分</b> .....     | 45  |
| 2.1 主要试剂 .....            | 45  |
| 2.2 实验仪器 .....            | 46  |
| 2.3 TERS 系统.....          | 51  |
| 参考文献 .....                | 57  |
| <br>                      |     |
| <b>第三章 硅表面的化学修饰</b> ..... | 59  |
| 3.1 引言 .....              | 59  |

|  |                |
|--|----------------|
| 3.1.1 硅的相关研究.....                          | 59             |
| 3.1.2 硅表征.....                             | 60             |
| 3.1.3 拉曼光谱技术在硅上的应用.....                    | 62             |
| 3.1.4 硅的表面修饰方法.....                        | 65             |
| <b>3.2 硝基苯的电化学修饰.....</b>                  | <b>65</b>      |
| 3.2.1 制备过程.....                            | 67             |
| 3.2.2 SERS 表征.....                         | 69             |
| <b>3.3 硅片的光照修饰.....</b>                    | <b>71</b>      |
| 3.3.1 制备.....                              | 73             |
| 3.3.2 SERS 表征.....                         | 73             |
| 3.3.3 TERS 表征.....                         | 77             |
| <b>本章小结.....</b>                           | <b>82</b>      |
| <b>参考文献.....</b>                           | <b>83</b>      |
| <br><b>第四章 平整基底上的纳米构筑.....</b>             | <br><b>87</b>  |
| 4.1 HOPG 上电沉积金纳米粒子.....                    | 88             |
| 4.2 Si(111)单晶上沉积金属纳米粒子.....                | 89             |
| 4.2.1 制备.....                              | 90             |
| 4.2.2 优化制备条件.....                          | 92             |
| 4.3 金基底上组装金纳米粒子.....                       | 93             |
| 4.3.1 金基底.....                             | 95             |
| 4.3.2 1,8-辛二硫醇（ODT）为偶联分子.....              | 95             |
| 4.3.3 巯基乙胺（MEA）为偶联分子.....                  | 96             |
| <b>本章小结.....</b>                           | <b>100</b>     |
| <b>参考文献.....</b>                           | <b>101</b>     |
| <br><b>第五章 金单晶上纳米粒子的构筑及 TERS 初步研究.....</b> | <br><b>103</b> |
| 5.1 金单晶上纳米粒子的组装与固定.....                    | 103            |



|                                   |                            |                |
|-----------------------------------|----------------------------|----------------|
| 5.1.1                             | 金单晶上组装金纳米粒子 .....          | 103            |
| 5.1.2                             | 纳米粒子的固定（等离子清洗法） .....      | 104            |
| 5.1.3                             | 纳米粒子的固定（火焰烧结法） .....       | 105            |
| <b>5.2</b>                        | <b>STM 扫描优化</b> .....      | <b>108</b>     |
| 5.2.1                             | 优化退火条件 .....               | 108            |
| 5.2.2                             | 优化扫描条件 .....               | 109            |
| 5.2.3                             | 优化组装粒径 .....               | 110            |
| <b>5.3</b>                        | <b>基底初步的 TERS 研究</b> ..... | <b>111</b>     |
| 5.3.1                             | 基底制备 .....                 | 111            |
| 5.3.2                             | TERS 信号 .....              | 111            |
| 5.3.3                             | 理论计算 .....                 | 115            |
| <b>本章小结</b> .....                 |                            | <b>116</b>     |
| <b>参考文献</b> .....                 |                            | <b>117</b>     |
| <br><b>总结和思考</b> .....            |                            | <br><b>119</b> |
| <br><b>作者攻读硕士期间发表与交流的论文</b> ..... |                            | <br><b>121</b> |
| <b>致谢</b> .....                   |                            | <b>122</b>     |

厦门大学博硕士论文摘要库

## Table of contents

|   |     |
|---|-----|
| <b>Abstract in Chinese</b> .....                                    | I   |
| <b>Abstract in English</b> .....                                    | III |
| <br>  |     |
| <b>Chapter 1 Introduction</b> .....                                 | 1   |
| <b>1.1 Raman spectroscopy</b> .....                                 | 1   |
| <b>1.2 Surface enhanced Raman spectroscopy</b> .....                | 2   |
| <b>1.3 Near field Raman spectroscopy</b> .....                      | 5   |
| <b>1.4 Tip enhanced Raman spectroscopy</b> .....                    | 7   |
| 1.4.1 Principle of TERS.....  | 8   |
| 1.4.2 Setup of TERS .....   | 9   |
| 1.4.3 Fabrication of Au tips for TERS.....                          | 11  |
| 1.4.4 Applications of TERS.....                                     | 13  |
| 1.4.5 Theoretical works on TERS .....                               | 20  |
| <b>The objective of this thesis</b> .....                           | 35  |
| <b>References</b> .....   | 36  |
| <br>  |     |
| <b>Chapter2 Experiment</b> .....                                    | 45  |
| <b>2.1 Reagent</b> .....  | 45  |
| <b>2.2 Instrument</b> .....   | 46  |
| <b>2.3 System of TERS</b> .....                                     | 51  |
| <b>References</b> .....   | 57  |
| <br>  |     |
| <b>Chapter 3 The chemical modification of silicon surface</b> ..... | 59  |
| <b>3.1 Introduction</b> .....                                       | 59  |
| 3.1.1 Relative works about silicon .....                            | 59  |

|                  |  |            |
|------------------|--|------------|
| 3.1.2            | Silicon characteriation.....   | 60         |
| 3.1.3            | The application of Raman to Si.....  | 62         |
| 3.1.4            | The modified method of Si.....   | 65         |
| <b>3.2</b>       | <b>The electrochemical modification of the Nitrobenzene.....</b>                     | <b>65</b>  |
| 3.2.1            | Preparation .....  | 67         |
| 3.2.2            | SERS characterization.....   | 69         |
| <b>3.3</b>       | <b>Illumination modification of Si .....</b>   | <b>71</b>  |
| 3.3.1            | Preparation .....  | 73         |
| 3.3.2            | SERS characterization.....   | 73         |
| 3.3.3            | TERS characterizaion.....  | 77         |
|                  | <b>Summary.....</b>  | <b>82</b>  |
|                  | <b>References .....</b>  | <b>83</b>  |
| <b>Chapter 4</b> | <b>Nano-construction on flat substrates .....</b>                                    | <b>87</b>  |
| <b>4.1</b>       | <b>Electrochemical deposition of gold nanopartics on HOPG .....</b>                  | <b>88</b>  |
| <b>4.2</b>       | <b>Deposition of metal nanoparticles on Si(111).....</b>                             | <b>89</b>  |
| 4.2.1            | Preparation .....  | 90         |
| 4.2.2            | Optimality of the preparation .....  | 92         |
| <b>4.3</b>       | <b>Assembling gold nanoparticles on gold substrates.....</b>                         | <b>93</b>  |
| 4.3.1            | Gold substrates .....  | 95         |
| 4.3.2            | 1,8-octane dithiol (ODT) as the coupling molecules.....                              | 95         |
| 4.3.3            | 2-mercaptoethylamine (MEA) as the coupling molecules.....                            | 96         |
|                  | <b>Summary .....</b>   | <b>100</b> |
|                  | <b>References .....</b>  | <b>101</b> |
| <b>Chapter 5</b> | <b>The nanoconstrction on gold single crystal and the primary TERS research.....</b> | <b>103</b> |

|   |         |
|---|---------|
| <b>5.1 The assembling and fixation of nanoparticles on Au(111)</b>      | 103     |
| 5.1.1 The assembling of gold nanoparticles on Au(111)                   | 103     |
| 5.1.2 The fixation of nanoparticles (plasma treatment)                  | 104     |
| 5.1.3 The fixation of nanoparticles (flame sintering)                   | 105     |
| <b>5.2 The optimality of the STM scanning</b>                           | 108     |
| 5.2.1 The optimality of the flame sintering                             | 108     |
| 5.2.2 The optimality of the scanning condition                          | 109     |
| 5.2.3 The optimality of the diamaters of the assembled nanoparticles... | 110     |
| <b>5.3 The primary research of TERS</b>                                 | 111     |
| 5.3.1 Peparation of the substrates                                      | 111     |
| 5.3.2 TERS signal   | 111     |
| 5.3.3 Theoretical calculation   | 115     |
| <b>Summary</b>  | 116     |
| <b>References</b>   | 117     |
| <br><b>Conclution and thinking</b>                                      | <br>119 |
| <br><b>Publication list during Master study</b>                         | <br>121 |
| <b>Acknowledgement</b>  | 122     |

厦门大学博硕士论文摘要库

## 摘要

界面现象广泛存在于自然界中，许多重要的物理化学过程发生在界面或表面上，从分子水平上深入表征各种界面（表面）的结构和过程对界面研究具有重要的意义。作为一种界面表征技术，针尖增强拉曼光谱（Tip-enhanced Raman spectroscopy, TERS）结合扫描微探针技术与拉曼技术，可提供高达单分子检测的灵敏度与 15 nm 的空间分辨率。其原理是以激光激发金针尖或银针尖末端产生的高度局域化的电磁场，使尖端正下方附近样品的拉曼信号得以增强。本论文工作着重利用 TERS 这两个优点，开展了以下工作：

- 1 作为一种最重要的半导体材料，硅在微电子领域发挥着极其重要的作用。通过共价键将有机分子修饰到硅表面将赋予传统硅材料独特的表面性质和更多的功能。利用分子光谱手段从分子层次上深入了解硅表面上修饰分子的结构，将有助于了解硅表面修饰分子的构型并进而指导硅表面的修饰。本论文利用 TERS 的高灵敏度特性，首次利用 TERS 表征硅表面的修饰分子。乙烯基吡啶在紫外灯光照下在 Si(111)表面形成乙基吡啶修饰的表面，利用 TERS 检测到乙基吡啶分子的信号，表明 TERS 具备检测单晶硅表面修饰的单层分子的能力。该体系的成功，使得拓展到其他各种类型表面分子成为可能，而且也可以利用 TERS 的高空间分辨表征修饰硅的纳米尺度的化学成分的不均匀性。
- 2 在表面增强光谱技术中，粒子间电磁场耦合将显著影响增强效应。传统表面增强缺乏可靠控制粒子的形状和间隙的方法，难以系统关联增强效应和纳米粒子的几何分布。利用 TERS 可以精确的控制针尖和样品的距离的优势可以有效的研究纳米结构电磁场耦合效应。本论文通过在平整基底上构筑纳米粒子开展针尖和粒子间的电磁场耦合的研究。系统探索了表面上纳米粒子的构筑方法，以巯基乙胺作为偶联分子在 Au(111)上获得分散性较好的金纳米粒子。利用退火法增强金纳米粒子与表面的结合力，提高成像质量。对此基底开展了初步的 TERS 研究，观察到吸附在基底上的对巯基苯分子的 TERS 信号随粒子形貌的变化。在无粒子的区域 TERS 信号最弱，有粒子的区域较强，而尖锐的位点信号最强。最强与最弱信

号差最高可达 20 倍，表明与平整表面相比粒子与针尖的电磁场耦合更为有效。在此初步工作的基础上，并进一步优化针尖的制备进而提高成像质量的基础上，可以系统开展针尖与不同纳米粒子及其聚集体的耦合效应的研究。

关键词：针尖增强拉曼光谱（TERS）；硅修饰；电磁场耦合



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库